

536,710
10/536710

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050720 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 6/22, C08L 69/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012806 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2003 (17.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 55 825.6 29. November 2002 (29.11.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WENZ, Eckhard [DE/DE]; Suevenstr. 5, 50679 Köln (DE). KÖNIG, Thomas [DE/DE]; Haydnstr. 15, 51375 Leverkusen (DE). ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen (DE). EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Str. 3, 41539 Dormagen (DE). WARTH, Holger [DE/DE]; Pommernallee 18, 41539 Dormagen (DE). URBANNECK, Bernd [DE/DE]; Ritterstr. 132, 41238 Mönchengladbach (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BLENDS HAVING IMPROVED PROPERTIES

(54) Bezeichnung: BLENDS MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic blends that are modified by means of special co-precipitates, a method for the production thereof, and molded parts made thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft mit speziellen Cofällprodukten modifizierte thermoplastische Blends, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie daraus hergestellte Formteile.

WO 2004/050720 A1

Blends mit verbesserten Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft mit speziellen Cofällprodukten modifizierte thermoplastische Blends, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie daraus hergestellte Formteile.

5 Thermoplastische Formmassen aus Polycarbonaten und ABS-Polymerisaten sind seit langem bekannt. So beschreibt DE-A 1 170 141 gut verarbeitbare Formmassen aus Polycarbonaten und Ppropfpolymerisaten von Monomermischungen aus Acrylnitril und einem aromatischen Vinylkohlenwasserstoff auf Polybutadien.

10 In der DE-A 1 810 993 wird die verbesserte Wärmestandfestigkeit von Polycarbonat in Abmischung mit ABS-Ppropfpolymerisaten bzw. Copolymerisaten auf Basis von α -Methylstyrol hervorgehoben.

Gegenstand der DE-A 2 259 565 und DE-A 2 329 548 ist die verbesserte Fließnahtfestigkeit von PC/ABS-Formmassen, wobei in beiden Schriften als Bestandteil der ABS-Komponente jeweils Ppropfpolymerisate bestimmter Teilchengröße verwendet werden.

15 Die DE-A 2 818 679 lehrt, dass PC/ABS-Mischungen dann besonders hohe Tieftemperaturzähigkeiten aufweisen, wenn das ABS-Polymerisat zwei Ppropfmischpolymerisate mit unterschiedlichem Ppropfgrad enthält.

20 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Polymerlatices zur Entfernung von Verunreinigungen oder Grobanteilen zu filtrieren. So wird beispielsweise in Houben Weyl XIV/1, Makromolekulare Stoffe 1, Seiten 348 bis 356 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) sowie in DE-A-4 126 483 und US-A-4 747 959 die Filtration von Kautschuklatices beschrieben. Zusammenhänge mit den mechanischen Eigenschaften sind aus diesem Stand der Technik nicht bekannt.

Aus der EP-A-0 704 488 sind thermoplastische Formmassen mit einem Teilchendurchmesser von 0,20 bis 0,35 μm bekannt.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von schlagzähmodifizierten Blendzusammensetzungen mit optimierter Eigenschaftskombination aus sehr guter Oberflächenqualität (insbesondere eine sehr niedrige Zahl an Fehlstellen, sogenannter "Stippen"), gutem Fließverhalten und sehr guter Zähigkeit ohne negative Einflüsse auf die Spannungsrisssbeständigkeit (ESC-Verhalten).

Die Zusammensetzungen können weiterhin mit Flammenschutzmitteln flammwidrig ausgerüstet sein. Flammwidrig ausgerüstete schlagzähmodifizierte Zusammensetzungen eignen sich insbesondere für Dünnwandapplikationen wie z.B. Notebooks.

Es wurde gefunden, dass schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen, die eine
5 spezielle durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem Pffropfpolymerisat und mindestens einem thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend

- 10 A) einen Thermoplasten oder eine Mischung von Thermoplasten ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyamide, Polyalkylenterephthalate und Polyoxymethylen,
- B) eine durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Pffropfpolymerisat B.1 und mindestens einem
15 durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2 und
- C) mindestens ein durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestelltes thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend

- 20 A) 10 bis 99, vorzugsweise 20 bis 98,5, insbesondere 30 bis 98 Gew.-Teile Thermoplast oder eine Mischung von Thermoplasten ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyamide, Polyalkylenterephthalate und Polyoxymethylen,
- B) 0,5 bis 90, vorzugsweise 1,5 bis 80, insbesondere 2 bis 70 Gew.-Teile einer durch Cofällung erhaltenen Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymeri-
25 sation hergestellten Pffropfpolymerisat B.1 und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2,
- C) 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 45, insbesondere 1 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisats,

D) 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 18, besonders bevorzugt 0 bis 16 Gew.-Teile Flamm-
schutzmittel,

E) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

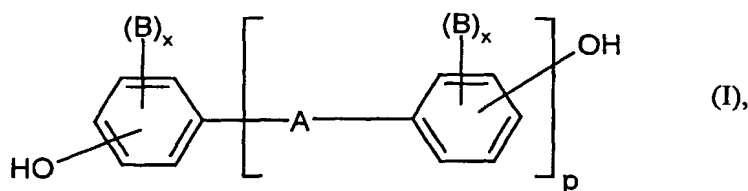
Diese Bestandteile und weitere in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einsetzbare
5 Komponenten werden anschließend beispielhaft erläutert.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und aromatische Polyestercarbonate
gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren her-
stellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell,
10 "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS
1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A
3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate, z.B. DE-A 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Schmelzeverfahren oder
durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen
15 und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbon-
säuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwen-
dung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise
Triphenolen oder Tetraphenolen.

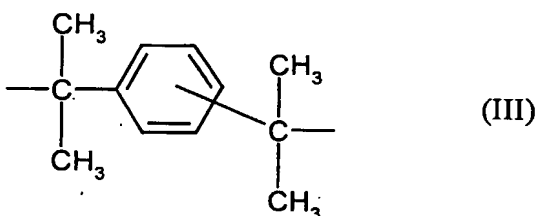
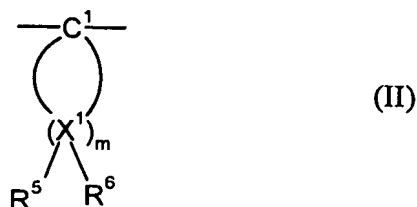
20 Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Poly-
estercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



wobei

A eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyliden, C₅ bis C₆-Cyclo-
25 alkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ bis C₁₂-Arylen, an das weitere aroma-
tische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



- 5 B jeweils C₁ bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁
 10 bis C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- X¹ Kohlenstoff und
- m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
 15 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-

20

sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

- 5 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Ketten-
abbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tri-
bromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol
10 gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20
Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-
(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im
Allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils
15 eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate haben mittlere
Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge oder Streu-
lichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 15 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt
20 sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die
Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen
Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung
erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%,
25 vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden
Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden.
Diese sind bekannt (US-A 3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.
Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copolycarbonate ist in der DE-A 3 334 782
beschrieben.

30 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copoly-
carbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Di-

phenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, 5 Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

10 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 bis C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 bis C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

15 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf mol Diphenol und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf mol Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

20 Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-

25

30

methy1-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, 5 Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, 10 bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

15 Erfindungsgemäß geeignete Polyamide (gemäß Komponente A) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein. Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diamin- 20 komponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethylen-
25 diamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexa-methyldiamin und/oder 2,4,4-Trimethylhexa-methyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der 30 oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie

werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendiamin, Hexamethylen-
diamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m-
und/oder p-Xylyldiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-
propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-methan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-
5 cyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diamino-
methylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandi-
carbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Iso-
phthalsäure und Terephthalsäure.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind
10 geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ϵ -Aminocapron-
säure, ω -Aminoundecansäure oder ω -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt
werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure,
Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Iso-
15 phorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexa-methyldiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-
(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und
 ϵ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan
und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder
2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin.

20 Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der Stellungs-
isomeren Diamindicyclohexalmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

70 bis 99 mol%	des 4,4'-Diamino-Isomeren,
1 bis 30 mol%	des 2,4'-Diamino-Isomeren und
0 bis 2 mol%	des 2,2'-Diamino-Isomeren,

25 gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von
Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis
zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer
1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5
30 bis 4,0 auf.

Die Polyamide können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente A enthalten sein.

Geeignete Polyalkylenterephthalate sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- oder Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, andere aliphatische Dirole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Dirole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen drei- oder vierwertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im Allgemeinen eine
5 Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Darüber hinaus sind Polyoxymethylene als Komponente A) ebenfalls geeignet.

10 Komponente B

Die Komponente B umfasst eine durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Pffropfpolymerisat B.1 von

- i) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- 15 ii) 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 bis 40 Gew.-%, insbesondere 70 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Pffropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -20°C

und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2 aufgebaut aus Monomeren i).

- 20 Die Pffropfgrundlage ii) hat im Allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d50-Wert) von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise 0,10 bis 0,5 µm, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 µm.

Monomere i) sind vorzugsweise Gemische aus

- 25 i1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und
- i2) 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie z.B. Methylmeth-

acrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Bevorzugte Monomere i1) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere i2) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind i1) Styrol und i2) Acrylnitril.

Für das Pfropfpolymerisat B.1 geeignete Pfropfgrundlagen ii) sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien-Monomeren, weiterhin Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen ii) sind Dienkautschuke. Unter Dienkautschuken im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemische mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß i1) und i2)), bevorzugt Butadien-Styrol-Copolymere mit vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% Styrol, verstanden, mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente ii) $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$ liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß ii) des Polymerisats B.1 sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf ii) anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle

Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfgrundlage ii).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage ii) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage ii) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C1-C6-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage ii) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß ii) sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage ii) wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die mittlere Teilchengröße d50 ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate B.1 sind z.B. ABS-Polymerisate (vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation erzeugt), wie sie z. B. in der DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) oder in der DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pffropf-

grundlage ii) beträgt im Allgemeinen mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Das erfindungsgemäß einzusetzende Ppropfcopolymerisat B.1 wird vorzugsweise durch Redox-Initiierung hergestellt.

- 5 Erfindungsgemäß geeignete Redoxinitiatorsysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sein können; vorzugsweise wird ohne Schwermetallionen gearbeitet.

- 10 Erfindungsgemäß geeignete organische Oxidationsmittel sind beispielsweise und bevorzugt Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid oder Mischungen hieraus, besonders bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. H_2O_2 kann ebenfalls verwendet werden.

- 15 Erfindungsgemäß einsetzbare Reduktionsmittel sind vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen mit reduzierender Wirkung, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Salze von Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit®C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z.B. Glucose oder Dextrose). Prinzipiell möglich ist auch die Verwendung von z.B. Eisen(II)-salzen wie z.B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salzen wie z.B. Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-salzen wie Titan(III)-sulfat; 20 vorzugsweise werden jedoch keine derartigen Metallsalze verwendet.

Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Dextrose, Ascorbinsäure(salze) oder Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit®C).

Prinzipiell ist es jedoch auch möglich, das erfindungsgemäß einzusetzende Ppropfcopolymerisat B.1 durch Persulfat-Initiierung herzustellen.

- 25 Erfindungsgemäß geeignete Persulfat-Verbindungen sind Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat oder Mischungen daraus.

Für die Herstellung der Vinyl(co)polymerkomponente B.2 werden üblicherweise die unter i) aufgeführten Vinylmonomeren eingesetzt.

Monomere i) sind auch hier vorzugsweise Gemische aus

- 5 i1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und
- 10 i2) 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C1-C8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Bevorzugte Monomere i1) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere i2) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind i1) Styrol und i2) Acrylnitril.

- 15 Die Herstellung der Vinyl(co)polymerkomponente B.2 erfolgt durch Emulsionspolymerisation. Die dabei anzuwendende Verfahrensweise ist Stand der Technik.

Die Pffropfpolymerisate B.1 und das Vinyl(co)polymerisat B.2 können in beliebigen Mischungsverhältnissen cogefällt werden. Vorzugsweise beträgt das Gew.-Verhältnis B.1:B.2 95:5 bis 5:95, besonders bevorzugt 90:10 bis 25:75 und ganz besonders bevorzugt

20 85:15 bis 50:50.

Herstellung der cogefällten Pffropfpolymer/Vinyl(co)polymerisat-Produkte

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Cofällprodukte erfolgt durch Abmischung mindestens eines Pffropfpolymerisats B.1 in Latex-Form mit mindestens einem Vinyl(co)polymerisat B.2 in Latex-Form, homogener Vermischung der Latices und Auf-

25 arbeitung des resultierenden Pffropfpolymerisat/Vinyl(co)polymerisat-Mischproduktes unter Verwendung bekannter Verfahren.

Beispiele für geeignete Aufarbeitungsverfahren sind z.B. die Ausfällung des Mischproduktes durch Einwirkung von wässrigen Elektrolytlösungen wie z.B. Lösungen von Salzen (z.B. Magnesiumsulfat, Calciumchlorid, Natriumchlorid), Lösungen von Säuren (z.B.

30 Schwefelsäure, Essigsäure) oder deren Mischungen, Ausfällung durch Einwirkung von

Kälte (Gefrierkoagulation) oder direkte Gewinnung des Cofällproduktes aus dem Latex durch Sprühtrocknung.

Im Falle der Ausfällung der Pffropfpolymerisat/Vinyl(co)polymerisat-Mischung schließen sich üblicherweise ein Waschschrift (vorzugsweise mit Wasser) und ein Trockenschritt (z.B. in einem Fließbettrockner oder einem Stromrockner) an.

Ein bevorzugtes Aufarbeitsverfahren nach der Ausfällung stellt die in EP-A 867 463 beschriebene Abmischung des feuchten Pffropfpolymerisat/Vinyl(co)polymerisat-Gemisches mit einer Thermoplastharz-Schmelze in einem Knetreaktor dar. Einzelheiten dieses Aufarbeitsverfahrens sind ebenfalls in der EP-A 867 463 beschrieben. Die nach diesem Aufarbeitsverfahren erhaltenen Mischungen aus Pffropfpolymerisat/Vinyl(co)polymerisat-Mischung und Thermoplastharz C (insbesondere Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat) werden vorzugsweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen eingesetzt.

Komponente C

Geeignete Thermoplastharze gemäß Komponente C sind Vinyl(co)Polymerisate. Sie sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Es handelt sich dabei um Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

C.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

C.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril.

Besonders bevorzugt liegt das Cofällprodukt B in dispergierter Form in einer Matrix aus Vinyl(co)polymerisat C, vorzugsweise in einer Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat-Matrix, vor. Dabei beträgt das Gew.-Verhältnis B:C 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 80:20 bis 30:70 und besonders bevorzugt 70:30 bis 40:60.

- 5 Prinzipiell ist es auch möglich, die Thermoplastharzkomponente A), das durch Cofällung von B.1 und B.2 erhaltene Ppropfpolymer/Vinyl(co)polymerisat-Gemisch und die Vinyl(co)-polymerisatkomponente C) sowie gegebenenfalls Additive in einem Compoundierschritt auf üblichen Compoundieraggregaten miteinander zu vermischen und dann mit den weiteren Komponenten wie üblich zu mischen und weiterzuverarbeiten. Es ist weiterhin auch mög-
- 10 lich, die Komponenten B und C und separat mit den übrigen Komponenten und Additiven zu mischen und weiterzuverarbeiten.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sowohl als Komponente B.2 als auch als Komponente C Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform unterscheiden sich die Styrol/Acrylnitril-
- 15 Copolymerisate im Acrylnitrilgehalt um 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise um 2 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt um 2,5 bis 7,5 Gew.-%, wobei die Komponente C vorzugsweise einen höheren Acrylnitril-Gehalt als Komponente B.2 aufweist.

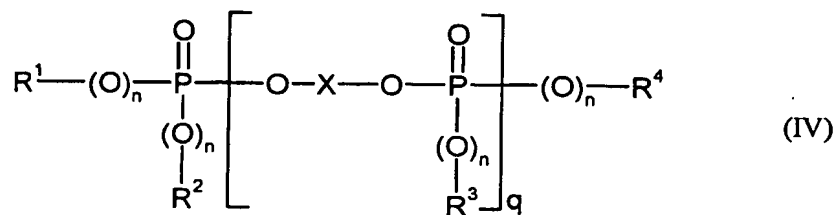
Komponente D

- Die Zusammensetzungen können durch Zusatz geeigneter Additive flammwidrig ausgerüstet
- 20 sein. Beispielfhaft seien als Flammenschutzmittel Halogenverbindungen, beispielsweise auf Basis von Chlor und Brom, Phosphor enthaltende Verbindungen sowie Silizium-Verbindungen, insbesondere Silikonverbindungen genannt.

Flammenschutzmittel werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 18, besonders bevorzugt 2 bis 16 Gew.-Teilen eingesetzt.

- 25 Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen phosphorhaltige Flammenschutzmittel aus den Gruppen der monomeren und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammenschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte Phosphorverbindungen können alleine
- 30 oder in beliebiger Kombination mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden.

Bevorzugte Mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)

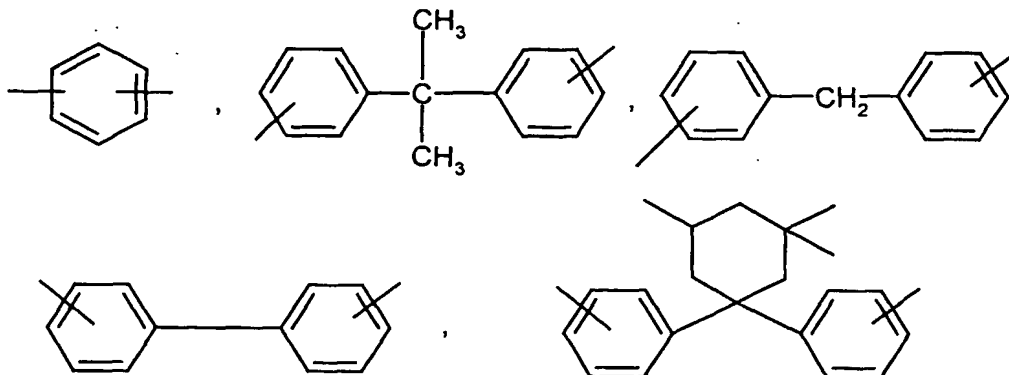


worin

- 5 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 bis C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{20} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,
 - n unabhängig voneinander, 0 oder 1,
 - 10 q 0 bis 30 und
 - X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.
- Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 bis C_4 -Alkyl, Phenyl,
- 15 Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 bis C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.
 - 20 X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.
 - n in der Formel (IV) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q steht für Werte von 0 bis 30, bevorzugt 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6, ganz besonders bevorzugt 0,6 bis 2.

X steht besonders bevorzugt für



5

oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

10 Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden.

Phosphorverbindungen der Formel (IV) sind insbesondere Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Resorcin verbrücktes Diphosphat und

15 Bisphenol A verbrücktes Diphosphat.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

20 Die mittleren q-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

Weiterhin können Phosphonatamine und Phosphazene, wie sie in WO 00/00541 und WO 01/18105 beschrieben sind, als Flammschutzmittel eingesetzt werden.

Die Flammschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammschutzmitteln eingesetzt werden.

5 Komponente E

Die Flammschutzmittel entsprechend Komponente D werden oft in Kombination mit sogenannten Antidrippingmitteln verwendet, welche die Neigung des Materials zum brennenden Abtropfen im Brandfall verringern. Beispielhaft seien hier Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern genannt.

- 10 Diese können auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden fluorierte Polyolefine als Antidrippingmittel eingesetzt.

Fluorierte Polyolefine sind bekannt und beispielsweise in der EP-A 0 640 655 beschrieben. Sie werden zum Beispiel unter der Marke Teflon® 30N von DuPont vertrieben.

- 15 Die fluorierten Polyolefine können sowohl in reiner Form als auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen von Ppropfpolymerisats (z.B. Komponente B.1) oder mit einer Emulsion eines Copolymerisats (z.B. Komponente B.2), vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis eingesetzt werden, wobei das fluorierte Polyolefin als Emulsion mit einer Emulsion des Ppropfpolymerisats oder des Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.

- 20 Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit dem Ppropfpolymerisat (Komponente B.1) oder einem Copolymerisat gemäß C, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis, eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit einem Pulver oder Granulat des Ppropfpolymerisats oder Copolymerisats vermischt und in der Schmelze im Allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innen-
- 25 knetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundingiert.

- Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt werden, der durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyolefins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril und deren Gemische. Das Polymerisat
- 30 wird nach saurer Fällung und nachfolgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.

Die Koagulate, Präcompounds oder Masterbatches besitzen üblicherweise Feststoffgehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 60 Gew.-%.

Die Antidripping-Mittel können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,05 bis 2
5 Gew.-Teilen und in am meisten bevorzugter Weise 0,1 bis 0,8 Gew.-Teilen enthalten sein.

Komponente F (Weitere Zusätze)

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittetra-
10 stearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Alle Gewichtsteil-Angaben in dieser Anmeldung sind so normiert, dass die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) bis F) in der Zusammensetzung gleich 100 gesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in
15 üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet werden. Diese können durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien und das Verfahren der Folienhinterspritzung (IMD).

25 Beispiele für solche Formteile sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer; Automobilaußen- und -innenteilen; Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Fenster, Türen und weitere Profile für den Bausektor (Innenausbau und Außenanwendungen) sowie Elektro- und Elektronikteile wie Schalter, Stecker und Steckdosen.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise auch zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

- Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und andere Kraftfahrzeuge, Karosserieaußenteile im Kfz-Bereich, Gehäuse von Kleintransformatoren enthalten-
- 5 den Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverarbeitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung von medizinischen Geräten, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Klein-
- 10 Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch ein Verfahren zu Herstellung der Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen und die Formteile selbst.

Beispiele

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

Eingesetzte Komponenten:

5 Komponente A1

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,28, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B1.1 (Vergleichsmaterial)

10 Pffropfpolymerisat hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation (Verwendung eines Redox-Initiatorsystems aus tert.-Butylhydroperoxid und Natriumascorbat) von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 73:27 in Gegenwart von 60 Gew.-Teilen eines teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuklatex (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 345$ nm), Aufarbeitung durch Ausfällung unter Einwirkung einer Magnesiumsulfat/Essigsäure = 1:1-Mischung, Waschen mit Wasser und Trocknen bei
15 70°C.

Komponente B2.1 (Vergleichsmaterial)

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (Gew.-Verhältnis Styrol:Acrylnitril = 73:27), hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation (Verwendung von Kaliumperoxodisulfat als Initiator) mit einer Grenzviskosität von 0,59 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

20 Komponente B2.2 (Vergleichsmaterial)

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (Gew.-Verhältnis Styrol:Acrylnitril = 76:24), hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation (Verwendung von Kaliumperoxodisulfat als Initiator) mit einer Grenzviskosität von 0,58 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Cofäll-Komponente B1.1/B2.1 = 80:20**25 (erfindungsgemäß)**

80 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Pffropfpolymerisats B1.1 und 20 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Styrol/-

Acrylnitril-Copolymerisats B2.1 werden homogen vermischt; anschließend wird die Latexmischung unter Einwirkung einer Magnesiumsulfat/Essigsäure = 1:1-Mischung ausgefällt. Nach dem Waschen mit Wasser wird bei 70°C getrocknet.

Cofäll-Komponente B1.1/B2.2 = 90:10

5 (erfindungsgemäß)

90 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Pfropfpolymerisats B1.1 und 10 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Styrol/Acrylnitril-Copolymerisats B2.2 werden homogen vermischt; anschließend wird die Latexmischung unter Einwirkung einer Magnesiumsulfat/Essigsäure = 1:1-Mischung ausgefällt.

10 Nach dem Waschen mit Wasser wird bei 70°C getrocknet.

Cofäll-Komponente B1.1/B2.2 = 80:20

(erfindungsgemäß)

80 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Pfropfpolymerisats B1.1 und 20 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Styrol/Acrylnitril-Copolymerisats B2.2 werden homogen vermischt; anschließend wird die Latexmischung unter Einwirkung einer Magnesiumsulfat/Essigsäure = 1:1-Mischung ausgefällt. Nach dem Waschen mit Wasser wird bei 70°C getrocknet.

Komponente C1

Durch radikalische Lösungspolymerisation hergestelltes Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gew.-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente F1

Pentaerythrittristearat.

Komponente F2

25 Phosphitstabilisator.

Herstellung und Ausprüfung der Formmassen

Das Vermischen der eingesetzten Komponenten mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einem Doppelwellenextruder ZSK 25. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

- 5 Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt bei Raumtemperatur (akRT) und bei -20°C (ak-20°C) nach ISO 180/1A (Einheit: kJ/m²).

Die thermoplastische Fließfähigkeit MVR (Schmelzvolumenfließrate) wird nach ISO 1133 bestimmt (Einheit: cm³/10 min).

- 10 Die Beurteilung der Oberfläche erfolgt visuell an spritzgegossenen Platten der Maße 75 x 50 x 2 mm, wobei die Oberfläche mit Hilfe eines Mikroskops begutachtet wird. Die Oberflächenqualität lässt sich anschaulich anhand der Fig. 1 und 2 erkennen. Fig. 1 zeigt eine Oberfläche, die die Beurteilung ++ repräsentiert, Fig. 2 die Beurteilung --.

Folgende Klassifizierung wird benutzt:

- 15 ++ Sehr gute Oberflächenqualität, minimale Anzahl von kleinen Fehlstellen, keinerlei große Fehlstellen
- + Gute Oberflächenqualität, geringe Anzahl von kleinen Fehlstellen
- o Mittlere minimale Anzahl von großen Fehlstellen, d.h. gerade noch akzeptable Oberflächenqualität, geringe Anzahl von kleinen Fehlstellen und geringe Anzahl von großen Fehlstellen
- 20 - Schlechte Oberflächenqualität, hohe Anzahl von kleinen Fehlstellen, deutlicher Anteil von großen Fehlstellen.
- Sehr schlechte Oberflächenqualität, sehr hohe Anzahl von kleinen und großen Fehlstellen.

- 25 Fehlstellen im Sinne der vorliegenden Erfindungen sind jegliche Abweichungen von einer ebenen und glatten Oberfläche, beispielsweise Vertiefungen (Löcher) oder Erhebungen, raue Oberfläche.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, führen die erfindungsgemäßen Formmassen zu sehr stark verbesserten Oberflächenqualitäten unter Erhalt der sonstigen Eigenschaften wie z.B. Zähigkeit und thermoplastische Fließfähigkeit.

Tabelle 1

5 Zusammensetzungen und Eigenschaften der Formmassen

Komponente (Gew.-Teile)	1	2	3	4 (Vgl.)
A1	43	43	43	43
B1.1	-	-	-	24
Cofällung B1.1/B2.1=80:20	30	-	-	-
Cofällung B1.1/B2.2=90:10	-	26,6	-	-
Cofällung B1.1/B2.2=80:20	-	-	30	-
C1	27	30,4	27	33
F1	0,75	0,75	0,75	0,75
F2	0,15	0,15	0,15	0,15
akRT (kJ/m ²)	86	86	84	87
ak-20°C (kJ/m ²)	59	58	69	56
MVR (cm ³ /10 min)	8,8	7,8	8,2	9,6
Oberfläche	++	+	++	--

(Fig.1)

(Fig. 2)

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

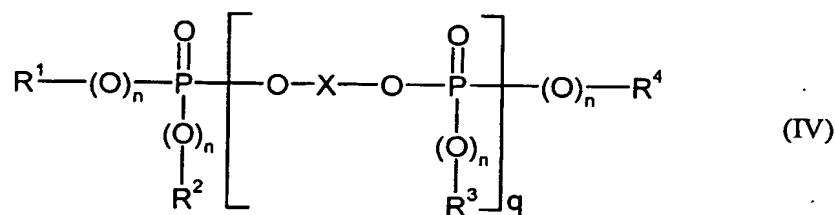
- 5 A) einen Thermoplasten oder eine Mischung von Thermoplasten ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester-carbonate, Polyamide, Polyalkylenterephthalate und Polyoxymethylen,
- B) eine durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Ppropfpolymerisat B.1 und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2 und
- 10 C) mindestens ein durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestelltes thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend

- 15 A) 10 bis 99 Gew.-Teile Thermoplast oder eine Mischung von Thermoplasten ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester-carbonate, Polyamide, Polyalkylenterephthalate und Polyoxymethylen,
- B) 0,5 bis 90 Gew.-Teile einer durch Cofällung erhaltenen Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Propfpolymerisat B1 und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2,
- 20 C) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisats,
- D) 0 bis 20 Gew.-Teile Flammschutzmittel,
- 25 E) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei Komponente B eine durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Pfropfpolymerisat B.1 von
- i) 5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf
 - 5 ii) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$
- und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2 aufgebaut aus Monomeren i), ist.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei Monomere i) Gemische aus
- 10 i1) 50 bis 99 Gew.-Teilen mindestens einem Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylaromaten, kernsubstituierten Vinylaromaten und (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und
 - i2) 1 bis 50 Gew.-Teilen mindestens einem Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und
 - 15 Derivate ungesättigter Carbonsäuren sind.
5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 4, wobei Monomere i1) ausgewählt sind aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat und Monomere i2) ausgewählt sind aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.
- 20 6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei Monomere i1) Styrol und i2) Acrylnitril sind.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei eine Pfropfgrundlage ii) ausgewählt ist aus mindestens einer aus der Gruppe bestehend aus Dienkautschuken, EP(D)M-Kautschuken, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuken.
- 25 8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei eine Pfropfgrundlage ii) ausgewählt ist aus Dienkautschuken.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend Pfropfpolymerisat B.1 und Vinyl-(Co)polymerisat B.2 in einem Gewichtsverhältnis von 90:10 bis 25:75.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend Pfropfpolymerisat B.1 und Vinyl-(Co)polymerisat B.2 in einem Gewichtsverhältnis von 85:15 bis 50:50.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Vinyl(Co)polymerisat C) aufgebaut ist aus Monomeren
- 5 ii) 50 bis 99 Gew.-Teilen mindestens einem Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylaromaten, kernsubstituierten Vinylaromaten, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und
- 10 i2) 1 bis 50 Gew.-Teilen mindestens einem Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, Derivate ungesättigter Carbonsäuren.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend Komponente B) und Komponente C) in einem Gewichtsverhältnis von 80:20 bis 30:70.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Anteil der Pfropfgrundlage ii) im Pfropfpolymerisat B.1 75 bis 40 Gew.-% (bezogen auf B.1) beträgt.
- 15 14. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



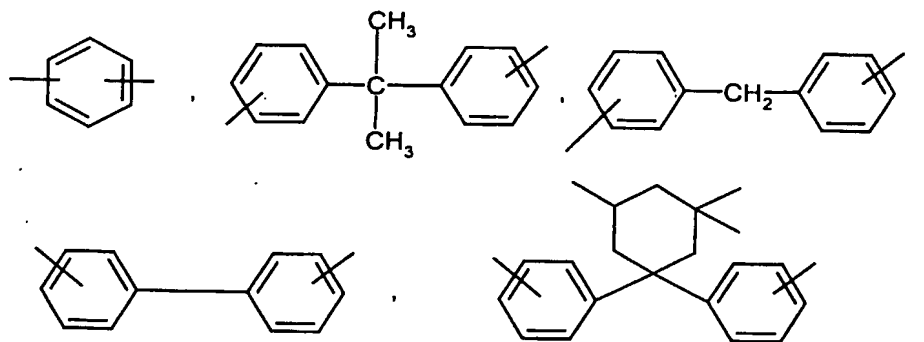
worin

- 20 R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁ bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₅ bis C₆-Cycloalkyl, C₆ bis C₂₀-Aryl oder C₇ bis C₁₂-Aralkyl,
- n unabhängig voneinander, 0 oder 1,
- q 0 bis 30 und

- X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

- 5 15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, wobei q für Werte von 0 bis 10 steht,

X für



steht,

n für 1 steht.

- 10 16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei sich die Vinyl(Co)polymerisate B.2 und C) im Acrylnitrilgehalt um 1 bis 15 Gew.-% unterscheiden.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Komponente A ausgewählt ist aus Polycarbonat und Polyamid.
- 15 18. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend Additive ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Anti-statika, Stabilisator, Füll- und Verstärkungsstoffe, Farbstoffe und Pigmente.
19. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen.
20. Formteile erhältlich aus Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.

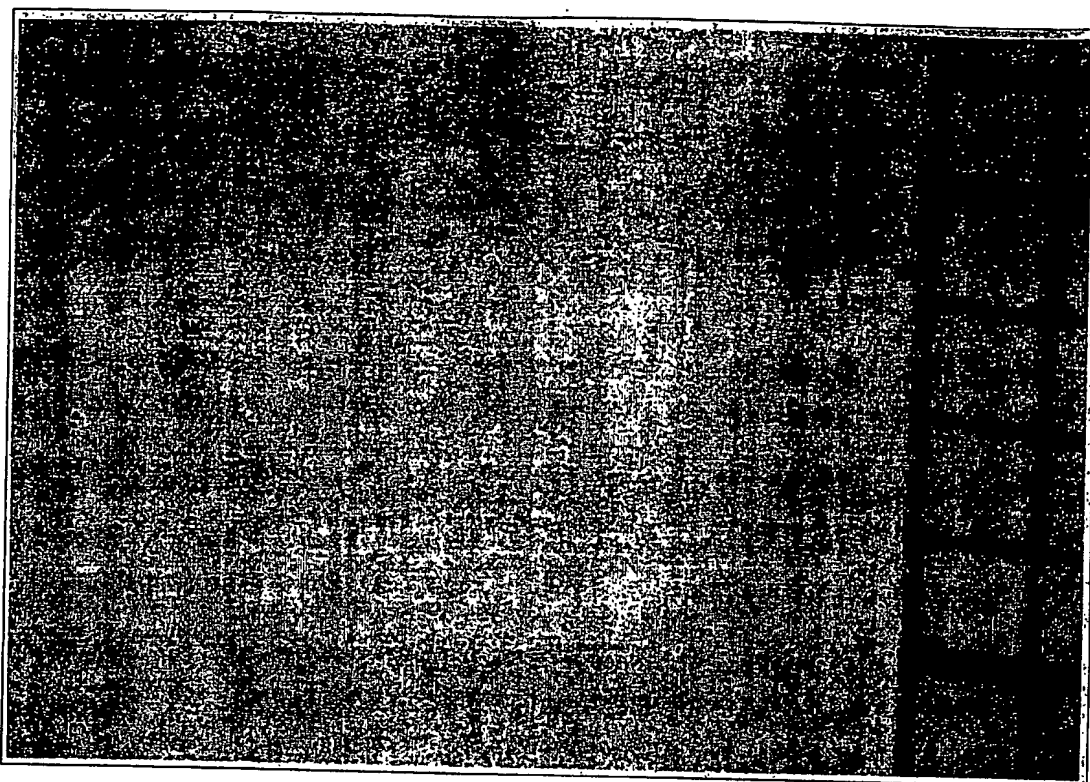


Fig. 1

1 mm

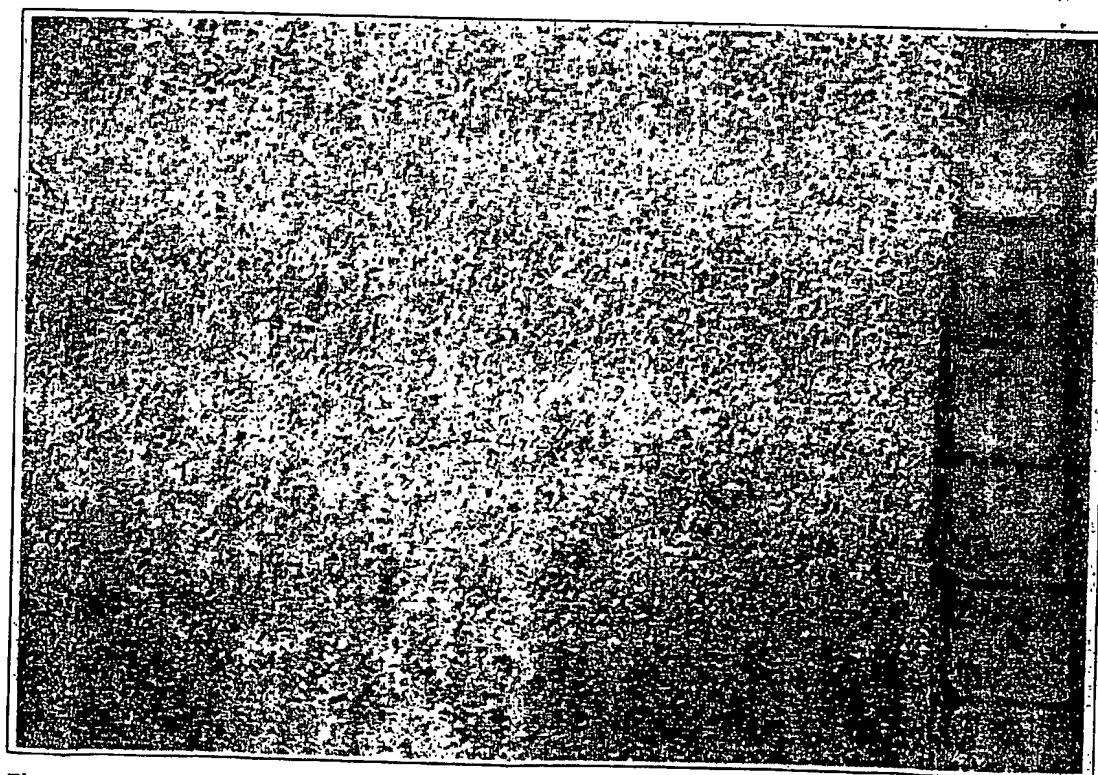


Fig. 2

1 mm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F6/22 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 459 161 A (BAYER AG) 4 December 1991 (1991-12-04) page 2, line 17 - line 20; examples III,3,4; table 2 page 4, line 23 - line 26 page 2, line 50 - line 51 ---	1-20
A	EP 0 867 463 A (BAYER AG) 30 September 1998 (1998-09-30) cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2004

Date of mailing of the international search report

11/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohner, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12806

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0459161	A	04-12-1991	DE	4015296 A1		14-11-1991
			DE	59103957 D1		02-02-1995
			EP	0459161 A2		04-12-1991
			ES	2066259 T3		01-03-1995
			JP	7070330 A		14-03-1995
			US	5314990 A		24-05-1994
<hr/>						
EP 0867463	A	30-09-1998	DE	19713039 A1		01-10-1998
			AU	729556 B2		01-02-2001
			AU	5840398 A		01-10-1998
			BR	9801138 A		18-01-2000
			CN	1194998 A		07-10-1998
			EP	0867463 A1		30-09-1998
			JP	3342399 B2		05-11-2002
			JP	10273577 A		13-10-1998
			US	6153692 A		28-11-2000
			US	6465570 B1		15-10-2002
<hr/>						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/E 3/12806

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F6/22 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 459 161 A (BAYER AG) 4. Dezember 1991 (1991-12-04) Seite 2, Zeile 17 - Zeile 20; Beispiele III, 3, 4; Tabelle 2 Seite 4, Zeile 23 - Zeile 26 Seite 2, Zeile 50 - Zeile 51 ----	1-20
A	EP 0 867 463 A (BAYER AG) 30. September 1998 (1998-09-30) in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohner, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/L/03/12806

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0459161	A	04-12-1991	DE	4015296 A1	14-11-1991
			DE	59103957 D1	02-02-1995
			EP	0459161 A2	04-12-1991
			ES	2066259 T3	01-03-1995
			JP	7070330 A	14-03-1995
			US	5314990 A	24-05-1994
EP 0867463	A	30-09-1998	DE	19713039 A1	01-10-1998
			AU	729556 B2	01-02-2001
			AU	5840398 A	01-10-1998
			BR	9801138 A	18-01-2000
			CN	1194998 A	07-10-1998
			EP	0867463 A1	30-09-1998
			JP	3342399 B2	05-11-2002
			JP	10273577 A	13-10-1998
			US	6153692 A	28-11-2000
			US	6465570 B1	15-10-2002